



L'organisme
scientifique français
spécialisé en
agronomie tropicale

RAPPORT DE MISSION AU CAMBODGE

Appui technique au laboratoire de l'I.R.C.C.

2^{ème} Rapport intermédiaire

du 16 au 28 Octobre 2000

F. Bonfils

SOMMAIRE

I – Introduction.	2
II – Essais interlaboratoires.	2
II. 1 – Notions générales sur la qualité d'une mesure analytique.	2
II. 2 – Résultats obtenus.	3
II. 3 – Recherche des causes de mauvaises exactitudes pour la mesure de la plasticité Wallace.	6
II. 4 – Recherche des causes de mauvaises exactitudes pour la mesure des impuretés.	11
II. 5 – Adaptation de la mesure du taux d'azote avec le catalyseur $K_2SO_4 - CuSO_4$.	14
III – Initiation statistique.	15
III. 1 – Introduction.	15
III. 2 – Comparaisons de deux moyennes.	15
IV – Divers.	17
IV. 1 – Influence du type d'homogénéisation (SMR ou ISO) sur les mesures de spécification du caoutchouc naturel.	17
IV. 2 – Stage de M ^{lle} TEA Channy.	17
V – Conclusion.	18
Annexes	19
Annexe 1 : Chronologie de la mission.	20
Annexe 2 : Résultats des essais interlaboratoires de septembre 2000.	22
Annexe 3 : Résultats des essais interlaboratoires d'octobre 2000.	23
Annexe 4 : Protocole d'étude de l'influence sur la plasticité Wallace du « grammage » du papier à cigarette.	24
Annexe 5 : Protocole pour une étude comparative des deux peptisants KEMPEP 88 et PEPTON 22.	25
Annexe 6 : Protocole pour une étude comparative des deux systèmes de minéralisation pour le dosage de l'azote.	26
Annexe 7 : Calcul pour la détermination de l'homogénéité de deux variances.	28
Annexe 8 : Evolution de la Po, du PRI et des matières volatiles en fonction du nombre de passes et de la température d'homogénéisation.	29
Annexe 9 : Plan de travail de la mission de décembre.	30

I – INTRODUCTION.

Le Ministère des Affaires Etrangères s'est investi depuis 1994 dans un appui à la relance de l'Hévéaculture Cambodgienne. Ses interventions se sont focalisées sur la mise en place des premières infrastructures végétales, un soutien au laboratoire de spécification et la formation du personnel de l'Institut de Recherches sur le Caoutchouc au Cambodge (IRCC). Malgré le fait que l'IRCC commence à jouer un rôle non négligeable au sein des activités de recherche développement, en particulier, dans le domaine de l'hévéaculture villageoise, il ressort que cette fonction reste encore fragile. C'est pourquoi le Ministère des Affaires Etrangères a décidé d'apporter son soutien financier à un programme d'appui à l'IRCC dans le domaine de l'agronomie et de la technologie pour la période 2000 – 2001.

Cette deuxième mission rentre dans le cadre d'un appui au laboratoire de spécification et se situe dans la continuité des actions déjà entreprises en 1999 grâce au financement du Ministère des Affaires Etrangères. Rappelons que l'objectif prioritaire reste l'accréditation du laboratoire de spécification de l'IRCC auprès de l'International Rubber Association (IRA).

La mise au point de certaines procédures d'analyses est encore nécessaire comme on a pu le voir dans le rapport précédent(cf. paragraphe II. 2). Parmi les procédures d'analyses non encore maîtrisées figurent les deux plus importantes :

- la teneur en impuretés,
- la plasticité Wallace.

Cette mission s'est donc focalisée sur ces deux points et sur l'initiation aux statistiques des deux responsables du laboratoire.

II – ESSAIS INTERLABORATOIRES.

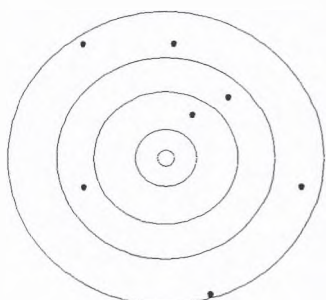
II. 1 – Notions générales sur la qualité d'une mesure analytique.

Il est **impossible** d'effectuer des analyses chimiques ou physico-chimiques qui soient exemptes d'erreurs ou d'incertitudes. Il est donc important de pouvoir évaluer la mesure réalisée : son exactitude et sa précision (figure 1). Ces deux notions sont fondamentales et déterminées à l'aide d'outils statistiques. C'est pour cette raison que plusieurs mesures (3 à 5 en général) d'une teneur, ou d'une propriétés, sont toujours réalisées sur un échantillon donné.

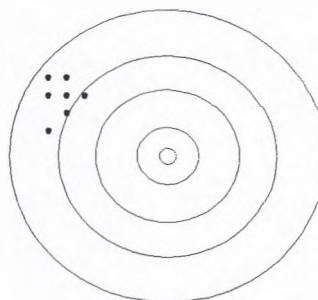
La précision décrit la répétabilité des mesures, c'est-à-dire la proximité de résultats qui ont été obtenus exactement de la même manière. Généralement, la précision d'une mesure se détermine facilement par simple répétition des mesures. Trois termes sont couramment utilisés pour décrire la précision d'un ensemble de données :

- l'écart type,
- et / ou la variance,
- et / ou le coefficient de variation.

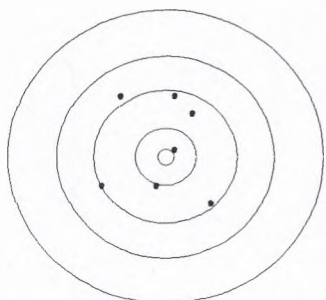
L'exactitude indique la proximité entre un résultat et sa valeur réelle, ou supposée telle (valeur présumée).



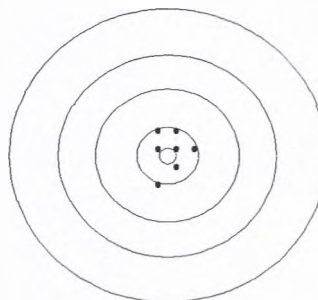
**Mauvaise exactitude
Mauvaise précision**



**Mauvaise exactitude
Bonne précision**



**Bonne exactitude
Mauvaise précision**



**Bonne exactitude
Bonne précision**

Figure 1 : Exactitude et précision.

II. 2 – Résultats obtenus.

Quatre séries d'essais interlaboratoires ont été réalisées cette année entre l'IRCC et le CIRAD :

- mai,
- juillet,
- septembre (résultats en annexe 2),
- octobre (résultats en annexe 3).

A noter que la 4^{ème} série a été effectuée du 24 au 27 octobre, sur des échantillons ramenés de Montpellier.

Afin de pouvoir quantifier la progression du laboratoire de technologie de l'IRCC, nous avons choisi deux critères : la **précision** (des mesures) et l'**exactitude** (cf. paragraphe II. 1).

Pour chaque série d'essais interlaboratoires, nous avons donc jugé en fonction de la précision des mesures et de leur exactitude. Pour la précision, nous avons tenu compte des résultats obtenus pour les essais interlaboratoires internationaux de septembre 1999 (81st round robin crosscheck) (tableau I). L'indicateur de la précision utilisé est l'écart type. Si l'écart type obtenu par l'IRCC est inférieur ou égal à celui donné dans le tableau I, la précision est considérée comme « OK » (1 point), s'il est supérieur à celui donné dans le tableau I, la précision est considérée comme « pas OK » (0 point). Pour la série de septembre, les 2 échantillons ont été jugés séparément (0,5 point pour chacun).

L'exactitude a été déterminée par rapport au CIRAD, en comparant les moyennes obtenues dans les deux laboratoires. Nous avons testé si la différence entre les moyennes était significative en utilisant le test statistique : « t-test échantillons paires » (« t-test two samples for means ») dans le logiciel Excel (cf. paragraphe III). S'il n'y a pas de différence significative, l'exactitude est « OK » (1 point), si la différence est significative, l'exactitude est « pas OK » (0 point) (cf. tableau I). Comme pour la précision, pour la série de septembre, les 2 échantillons ont été jugés séparément (0,5 point pour chacun).

Les résultats obtenus (tableau II) montrent une excellente progression en ce qui concerne la précision entre mai et septembre, puis une stagnation entre septembre et octobre. Par contre pour l'exactitude il y a encore de sérieux efforts à réaliser. En d'autres termes, le travail des laborantin(e)s est au fil du temps, toutefois il subsiste quelques problèmes liés soit à un mauvais réglage d'un équipement (plastomètre Wallace), soit à une mauvaise assimilation de certains points d'une procédure (impuretés).

Tableau I : Valeurs moyennes des écart types obtenues pour les essais interlaboratoires internationaux de septembre 1999 (81st round robin crosscheck)

Echantillons	Impuretés	P ₀	P ₃₀	PRI	VM (1)	Azote	Cendres	Couleur	Mooney
Valeur moyenne pour les 9 laboratoires									
A1A2	0,0046	0,307	0,193	0,812	0,0135	0,0153	0,0088	0,0866	0,257
B1B2	0,0081	0,347	0,301	1,246	0,010	0,0094	0,0116	0,0755	0,546
Valeurs minimales obtenues (mis à part 0) (2)									
A1A2	0,003	0,15	0,116	0,60	0,04	0,006	0,006	0	0
B1B2	0,004	0,296	0,212	0,82	0,006	0,004	0,004	0	0,204

(1) matières volatiles

(2) certains laboratoires trouvent un écart type de zéro, valeur particulièrement difficile à obtenir ; excepté pour la couleur et la Mooney.

Tableau II : Progression de l'IRCC pour les essais interlaboratoires avec le CIRAD.

Propriétés	Mai 2000		Juillet 2000		Septembre 2000		Octobre 2000	
	Exactitude	Précision	Exactitude	Précision	Exactitude	Précision	Exactitude	Précision
Impuretés	Pas OK	OK	Pas OK	OK	Pas OK	OK	Pas OK	OK
Po	Pas OK	Pas OK	Pas OK	Pas OK	1 série OK 1 série pas OK	Pas OK	Pas OK	Pas OK
P30	Pas OK	Pas OK	Pas OK	Pas OK	Pas OK	OK	Pas OK	Pas OK
PRI	OK	Pas OK	OK	Pas OK	Pas OK	1 série OK 1 série pas OK	1 série OK 1 série pas OK	Pas OK
Matières Volatiles	Pas OK	OK	--	OK	Pas OK	OK	Pas OK	1 série OK 1 série pas OK
Azote	OK	OK	--	OK	OK	Pas OK	OK	OK
Cendres	Pas OK	Pas OK	Pas OK	OK	1 série OK 1 série pas OK	OK	1 série OK 1 série pas OK	OK
Couleur	OK	OK	--	OK	OK	OK	OK	OK
Note / 8	3	4	--	5	3	6	3	5
Note / 16	7		--		9		8	

A noter que dans le cadre des essais internationaux, si l'écart type obtenu dans son propre laboratoire :

- est inférieur à la valeur moyenne de l'écart type de l'ensemble des laboratoires, c'est excellent,
- est compris entre 1 et 1,5 fois l'écart type de l'ensemble des laboratoires, c'est bon ;
- est compris entre 1,5 et 2 fois l'écart type de l'ensemble des laboratoires, c'est moyen ;
- est compris entre 2 et 3 fois l'écart type de l'ensemble des laboratoires, c'est mauvais ;
- est supérieur à 3 fois l'écart type de l'ensemble des laboratoires, c'est passible d'exclusion ;

II. 3 – Recherche des causes de mauvaises exactitudes pour la mesure de la plasticité Wallace.

II. 3. 1 – Introduction.

Pour les essais interlaboratoires de septembre entre l'IRCC et le CIRAD, les résultats obtenus (tableau III) montrent qu'il subsiste toujours des différences significatives (problème d'exactitude) pour la série dont la P_0 est la plus grande. Les plaques pour la détermination de la P_0 ayant été préparées à Montpellier, le mélangeur de l'IRCC n'est donc pas en cause. Le problème se situe donc après la mise en plaque, et peut être lié soit :

- au réglage de l'emporte pièce utilisé pour la découpe des éprouvettes (pastilles),
- au plastomètre lui même,
- au papier à cigarettes utilisé pour la mesure.

Nous avons donc entrepris de vérifier ces trois points, ainsi que d'autres.

II. 3. 2 - Vérification du comparateur d'épaisseur.

Le comparateur d'épaisseur Mitutoyo de l'IRCC fonctionne parfaitement, les mêmes valeurs d'épaisseur ont été obtenues avec celui du CIRAD.

II. 3. 3 - Vérification du thermomètre digital utilisé pour mesurer la température des cylindres du mélangeur.

Le thermomètre digital de l'IRCC fonctionne parfaitement, les mêmes valeurs de température des cylindres ont été obtenues avec celui du CIRAD.

Tableau III : Résultats obtenus pour la mesure de la plasticité Wallace au cours des essais interlaboratoires de septembre entre l'IRCC et le CIRAD.

	Série CA – CD		série CB - CE	
	CIRAD	IRCC	CIRAD	IRCC
	37,5	39,0	52,0	58,0
	37,5	38,0	54,0	58,0
	38,0	38,0	54,0	58,0
	38,5	38,0	53,0	56,0
	38,0	37,5	53,0	58,0
	37,5	38,0	52,0	56,5
	37,5	38,5	53,0	56,0
	38,0	39,5	52,0	60,0
	38,0	39,0	52,0	58,5
	38,0	39,5	54,0	57,5
Moyenne	37,85	38,50	52,9	57,7
Ecart type	0,337	0,707	0,876	1,226

II. 3. 4 - Vérification de l'emporte pièce.

L'emporte pièce utilisé pour la découpe des éprouvettes de mesure de la plasticité doit être vérifié toute les semaines (cf. rapport Jérôme Sainte Beuve, mission du 12 au 24 juillet 1999, annexe 2). Quand le tranchant du « couteau » affleure la face inférieure plane du guide de coupe, l'espace entre ce dernier et l'enclume doit être de 3 mm. Ce réglage est réalisée à l'aide d'une cale de 3 mm, apportée lors de la mission. Le réglage n'était pas correct, l'espace étant de l'ordre de 2 mm entre le couteau et le guide après avoir placé la cale entre l'enclume et le guide. Le réglage a été réalisé comme spécifié dans le rapport de Jérôme Sainte Beuve, mission du 12 au 24 juillet 1999, annexe 2.

Les réglages effectués n'ont pas permis de résoudre les différences observées sur la plasticité.

Nous avons remarqué que la feuille d'aluminium sur le support de l'emporte pièces est très entaillée. Il faudra la changer.

II. 3. 5 - Vérification de la température des plateaux.

La température des 2 plateaux du plastomètre a été contrôlée, elle est bien de $100 \pm 0,2^{\circ}\text{C}$.

II. 3. 6 - Vérification de la force du plastomètre.

Le plastomètre utilisé de type MK IV /P12 est le même que celui du CIRAD. L'étalonnage de la force est réalisée avec un poids de 10 Kg posé sur un trépied. L'IRCC ne dispose ni de poids de 10 Kg certifié, ni, ce qui est plus ennuyeux, du trépied fourni avec l'appareil pour centrer le poids. L'IRCC a fait fabriquer un poids de 10 Kg soudé à un trépied. Il a été impossible de vérifier la masse exacte du poids. **Le fait que le poids soit soudé sur le trépied ne permet pas de vérifier avec précision son centrage.**

L'achat d'un trépied et d'un poids de 10 Kg certifié a été envisagé mais abandonné pour le moment. En effet, le plastomètre devra être rendu à la société de SNOUL quand les 2 plastomètres MK IV / P14 seront réparés. Pour ce type de plastomètre l'étalonnage de la force se fait automatiquement sans poids de 10 Kg.

La force a donc été mesurée avec le poids dont disposait l'IRCC. Elle était de 45,5 donc dans la limite admise spécifiée par le constructeur (45 à 55). La plasticité Wallace mesurée à l'IRCC étant supérieure de 3 à 4 points par rapport au CIRAD, nous avons décidé d'augmenter la force pour réajuster les deux laboratoires.

La force a donc été réglée à 51 avec le poids de l'IRCC et nous avons vérifié que la position variable du poids :

- plus ou moins bien centré par enlèvements et replacements successifs,
- les deux pieds du trépied à l'avant ou à l'arrière,

ne changeait rien au niveau de la force (tableau IV).

Nous avons ensuite mesuré à nouveau certains échantillons témoins. Malgré l'augmentation de la force de 45,5 à 51, les différences entre les deux laboratoires subsistent (tableau V), d'autant plus importantes que la Po est élevée. Il en est de même avec la force réglée à 58 (tableau V).

Tableau IV : Influence du positionnement du poids pour l'étalonnage de la force.

	Valeurs de la force mesurée
Poids positionné 2 pieds à l'arrière et 1 à l'avant	52 – 51 – 53 – 52
Poids enlevé et re-positionné 2 pieds à l'arrière et 1 à l'avant	51,5 – 52 – 52 – 51,5
Poids enlevé et re-positionné 1 pied à l'arrière et 2 à l'avant	51,5 – 51 – 50,5 – 51

Tableau V : Plasticités Wallace obtenues après augmentation de la force.

Echantillons	CIRAD	IRCC avec force 51,5	IRCC avec force 58
128A – 131D	33 – 32 – 33,5	34 – 33 – 34	34
CB3	52 – 54 – 53 – 54 – 53	57,5 – 58	58 – 56,5 – 60,5
Butyl jaune	37,5	40,5	
Butyl blanc	38	40,5	

II. 3. 7 – Comparaison des papiers à cigarettes utilisés au CIRAD et à l'IRCC.

Une demi-feuille de papier à cigarettes est placée entre la pastille de caoutchouc naturel est le plateau supérieur du plastomètre, il en est de même entre le plateau inférieur et la pastille de caoutchouc naturel. Si deux papiers à cigarettes de marques différentes sont utilisés, les résultats peuvent différer de plusieurs points de plasticité. Les deux laboratoires utilisent la même marque : le TST orange. Les feuilles d'un paquet utilisé à l'IRCC et celles d'un paquet utilisé au CIRAD ont été testées sur 6 échantillons. Apparemment, les résultats obtenus (tableau VI) montrent que le problème n'est pas simple. En effet, nous avons constaté que :

- 3 échantillons présentent des Po supérieures avec le papier IRCC, ce qui permettrait d'expliquer les différences observées lors des essais interlaboratoires IRCC – CIRAD ;
- 1 échantillon présentent des Po inférieures avec le papier IRCC,
- 2 échantillons ne présentent aucune différence significative.

Ces résultats nous ont conduits à vérifier le « grammage » (masse) des feuilles de papier des deux lots. Les résultats obtenus (tableau VII) permettent de montrer qu'il existe une différence significative de « grammage » entre les deux lots (3 mg), mais aussi une grande disparité (variabilité) au sein d'un même paquet :

- de 68,2 à 78,6 mg pour le lot CIRAD,
- de 73,7 à 80,5 mg pour le lot IRCC.

Ce phénomène peut expliquer les conclusions contradictoires précédentes en ce qui concerne l'influence du papier (tableau VI). Il est donc nécessaire de procéder avec plus de rigueur dans l'étude du problème. Un protocole d'étude a été proposé à l'IRCC pour résoudre l'effet significatif, ou pas, lié au papier provenant de différents lots (annexe 4).

Tableau VI : Influence du lot du papier TST orange sur la plasticité Wallace.

	Po Avec Papier IRCC	Po avec papier CIRAD	Po avec papier IRCC	Po avec papier CIRAD	Po avec papier IRCC	Po Avec papier CIRAD
Echantillons	AA-AD		CA-CD		1129	
	57.5	55	33	31	46.5	49.5
	59	56.5	33	32	48	48
	57	54	33	31	48.5	48.5
	60	57	34	32	48.00	49.50
	58	58	32.5	31.5	48.00	48.00
	58	59	33	32		
Moyenne	58.25	56.58	33.08	31.58	47.80	48.70
Ecart type	1.08	1.86	0.49	0.49	0.76	0.76
Difference	1.67		1.50		-0.90	
Significative	NON		OUI		OUI	
Echantillons	AB-AE		CB-CE		1130	
	59.5	54.5	39.5	39	48	49
	56.5	56	40	38.5	46.50	47.50
	59	56	40	38	47.50	46.50
	56	56.5	39	38.5	48.5	48
	56.5	53.5	39	38	48	47
	57	54	39.5	37.5		
Moyenne	58.33	55.50	39.50	38.25	47.70	47.60
Ecart type	1.61	0.87	0.45	0.52	0.76	0.96
Difference	2.83		1.25		0.10	
Significative	OUI		OUI		NON	

II. 3. 8 – Conclusion.

L'ensemble des vérifications réalisées sur le plastomètre a montré que les réglages étaient en accord avec les spécifications du fournisseur. En ce qui concernait l'emporte pièce, le réglage n'était pas parfait. Malgré tout, la raison des différences observées pour la plasticité Wallace entre les deux laboratoires n'a pas encore été identifiée clairement. Ces différences sont peut être liées au papier à cigarettes utilisé, nous attendrons les résultats du protocole donné en annexe 4 pour conclure à ce sujet.

Tableau VII : Comparaison du « grammage » des deux lots de papiers TST orange : pesée de 18 feuilles d'un paquet prises au hasard dans chaque lot.

Papier	Poids (mg)	
	IRCC	CIRAD
	74.6	75.2
	78.2	70.5
	75.4	71.8
	76.2	73.3
	76.1	72.5
	76.3	73.5
	78	74.8
	76.7	78.4
	78.9	78.6
	78.9	76.4
	77.7	76.2
	77.2	79.4
	78.6	74.4
	77.8	70.5
	73.7	68.2
	77.2	74.5
	80.5	72.8
	77.7	75.4
Moyenne	77.206	74.244
Ecart type	1.657	2.981
Difference Significative	2.961 OUI	

II. 4 – Recherche des causes de mauvaises exactitudes pour la mesure des impuretés.

II. 4. 1 – Introduction.

Deux séries de mesures des impuretés ont été réalisées au cours de la mission :

- première série sur des échantillons IRCC,
- deuxième série sur les échantillons ramenés de Montpellier pour les essais interlaboratoires IRCC – CIRAD du mois d'octobre.

Pour la première série, je me suis contenté de suivre les manipulations en intervenant quand la procédure n'était pas respectée (cf. paragraphe II. 4. 2). Ensuite, nous avons fait le point sur les différentes remarques avec les responsables du laboratoire de technologie pour réaliser la deuxième série dans des conditions optimales (cf. paragraphe II. 4. 3).

II. 4. 2 – Série 1 – échantillons IRCC.

La série était constituée de 10 échantillons, chaque échantillon ayant été mis en solution 2 fois. La procédure utilisée pour la mise en solution est la même que le CIRAD exceptée :

- le solvant : pétrole à l'IRCC et white spirit au CIRAD,
- le peptisant : du KEMPEP 88 (1 ml) à l'IRCC et du pepton 22 (1 g) au CIRAD,
- la plaque chauffante.

Nous avons constaté que les 20 erlenmeyers ont été tous placés sur la plaque au même moment. A ce niveau, il serait préférable de mettre 10 erlenmeyers sur la plaque (froide) à 6 h 30 et les 10 autres à 7 h 30.

Il n'y avait pas d'erlenmeyer renfermant uniquement du solvant. Ils ont été ajoutés vers 8 h 30 à ma demande. Nous rappelons que les erlenmeyers (ou béchers) avec du solvant pur serviront à rincer les erlenmeyers après filtration des solutions de caoutchouc.

Nous rappelons que 100 ml de solvant pur environ doivent être utilisés pour rincer chaque erlenmeyer (norme ISO249), il n'y avait que 3 erlenmeyers (environ 1 litre) sur la plaque quand la filtration a démarrée. Etant donné que 20 erlens devaient être filtrés, au moins 2 litres de solvant pur aurait du se trouver sur la plaque et être chaud (120°C à 130°C) au moment de la filtration.

Nous avons constater que la laborantine allait filtrer les deux erlenmeyers d'un même échantillon sur le même filtre. **Ceci ne doit jamais être réalisé : un erlen – un filtre.**

Les solutions ne sont jamais agitées avant la filtration. **Cette opération doit être réalisée avec une baguette en verre plusieurs fois avant la filtration :**

- avant de mettre les solutions sur la plaque chauffante,
- toutes les heures avant filtration,
- toutes les 10 minutes quand on approche des 3 heures.

Les échantillons testés renferment très peu d'impuretés, entre 0,015 et 0,026 %. Dans l'ensemble elle n'étaient pas très mobiles après séchage, mais en quantité très faible. Les pourtours de certains filtres présentaient des traces de caoutchouc au toucher. Il faut rincer plus les filtres avant de les plonger dans le toluène.

Plusieurs remarques générales, qui permettraient d'améliorer l'efficacité des laborantin(e)s, et probablement la précision des mesures, il serait souhaitable de :

- installer les 2 postes à filtration à coté de la plaque chauffante, ceci est impossible étant donné la taille de la plaque chauffante,
- mettre en chauffe 10 erlens à 6 heures 30 et les 10 autres à 7 h 30.

II. 4. 3 – Série 2 – échantillons CIRAD.

La majorité des recommandations réalisées auparavant (cf. paragraphe II. 4. 2) n'a pas été suivie :

- agitation des solutions,
- stockage très tôt de solvant pur sur la plaque pour qu'il soit suffisamment chaud pour le rinçage des filtres,

Des solutions ont été filtrées après 3 heures de chauffage (temps suffisant à Montpellier). Les tamis se sont bouchés avant que toute la solution n'ait pu être filtrée. Au bout de 4 heures, il en était de même. Le temps optimal de chauffe est de 4,5 à 5 heures pour les échantillons étudiés (CIRAD). Les solutions filtraient parfaitement sans la nécessité d'une trompe à eau.

Il m'a été dit que ce temps était anormalement élevé, que les échantillons IRCC ne nécessitaient que 4 heures de chauffe.

Il n'a pas été possible d'affiner les résultats car aucune observation n'est consignée dans le cahier de laboratoire, pas plus que le début de mise en chauffe, ou la fin. Il aurait été intéressant de vérifier si les impuretés étaient bien décollées des tamis pour les échantillons ayant bien filtré.

Nous avons conseillé de noter un maximum d'informations dans le cahier de laboratoire tant que la procédure n'était pas au point. En effet, certaines questions demeurent :

- les 5 heures nécessaires sont-elles liées au type d'échantillon ?
- les 5 heures nécessaires sont-elles liées au type de plaque chauffante ? Celle utilisée à l'IRCC a beaucoup d'inertie.
- les 5 heures nécessaires sont-elles liées au type de peptisant ?

Il est très important de répondre à ces questions lors de la prochaine mission. Nous avons également constaté que la méthode de rinçage des filtres à l'IRCC doit être optimisée. Le prochain missionnaire viendra avec deux seringues utilisées à Montpellier.

II. 4. 4 – Conclusion.

Le dosage des impuretés dans le caoutchouc naturel est une mesure délicate à réaliser. Il est important de suivre parfaitement la procédure mise en place et de l'adapter qu'après avoir vérifié rigoureusement que la modification était nécessaire.

Le temps qui a été nécessaire pour solubiliser parfaitement les échantillons CIRAD (5 heures) est beaucoup plus long qu'au CIRAD. Il est important d'identifier l'origine de cet écart. Il est probable que la plaque soit en partie en cause, mais il faut vérifier que le peptisant utilisé à l'IRCC soit aussi efficace que le pepton 22, utilisé au CIRAD. Une étude comparative des deux peptisants sera réalisée lors de la prochaine mission sur des échantillons IRCC (annexe 5).

II. 5 – Adaptation de la mesure du taux d'azote avec le catalyseur K_2SO_4 – $CuSO_4$.

Nous rappellerons que la méthode de Kjeldahl a pour principe de décomposer l'échantillon dans de l'acide sulfurique concentré et chaud, ceci dans le but de transformer l'azote lié en ion ammonium. Simultanément, et sans conséquence nuisible, le carbone et l'hydrogène de l'échantillon sont oxydés en dioxyde de carbone et en eau. La solution obtenue est ensuite refroidie et rendue basique. L'ammoniac libéré est distillé, recueilli dans une solution acide et dosé par un titrage acido-basique. **Le processus de décomposition est usuellement l'étape la plus longue du dosage. Afin d'accélérer cette décomposition deux composés sont utilisés :**

- le sulfate de potassium (K_2SO_4), qui va permettre d'élever le point d'ébullition de la solution sulfurique, et ainsi la température à laquelle la décomposition se produit ;
- le mercure ou le sélénium ou le cuivre, combinés ou à l'état d'éléments, substances qui catalysent la décomposition des composés organiques par l'acide sulfurique.

Jusqu'à maintenant, le catalyseur utilisé à l'IRCC pour la détermination du taux d'azote était le « Dumazert et Marcelet », renfermant, entre autre, du sélénium. L'IRCC a épuisé son stock. Toutefois, ce catalyseur n'est plus fabriqué car contenant du sélénium, composé très toxique. Pour des raisons de commodité, le CIRAD utilise le CT5 fabriqué par la société FOSS. Ce catalyseur, sous forme de pastille d'environ 5 grammes, est constitué de :

- 5 g de sulfate de potassium (K_2SO_4),
- 0,15 g de sulfate de cuivre ($CuSO_4$),
- 0,15 g d'oxyde de titane (TiO_2).

Nous n'avons pas pu trouvé du TiO_2 , du $CuSO_4$ a été prêté par l'ITC. L'ITC réalise les minéralisations uniquement avec du K_2SO_4 et du $CuSO_4$. L'IRCC a acheté du sélénium pur pour réaliser le dosage d'azote. Ce produit étant très toxique, nous avons décidé de réaliser des essais afin de comparer les deux catalyseurs de minéralisation :

- le $CuSO_4$,
- le sélénium.

Les résultats obtenus n'ont pas permis de montrer de différences significatives entre les deux systèmes. Toutefois, ce protocole devra être répété sur 3 autres échantillons avant de conclure de façon définitive (annexe 6).

III – INITIATION STATISTIQUE.

III. 1 – Introduction.

Un laboratoire de spécifications du caoutchouc naturel ne doit pas se contenter d'accumuler des mesures (chimiques ou physico-chimiques). Il ne doit pas se borner à des opérations de préparation de l'échantillon et de mesure proprement dite. Ces opérations permettent de donner un « résultat ». La précision de ce résultat et son exactitude doivent être évaluées. Ce sont les opérations élémentaires de statistiques qui le permettent (moyenne, écart type, etc . . .).

Ensuite, selon les problèmes et les questions posés, il est important pour le responsable du laboratoire de pouvoir prendre des décisions :

- telle procédure est-elle plus précise que celle-ci ?
- tel échantillon est-il différent de celui-là ?

Les méthodes statistiques sont divers outils, adaptés à tel problème ou tel autre, qui permettront de prendre des décisions.

Nous avons au cours de cette mission surtout focalisé la formation sur la comparaison de moyennes et les 3 méthodes données pour cela dans le logiciel Excel.

III. 2 – Comparaisons de deux moyennes.

Le logiciel Excel propose 3 méthodes pour la comparaison de moyennes :

- « t-test : paired two samples for means »,
- « t-test : two samples assuming equal variances »,
- « t-test : two samples assuming unequal variances ».

Selon le problème à traiter l'une ou l'autre des méthodes devra être utilisée.

Cas des échantillons appariés :

C'est le cas où le(s) même(s) échantillon(s) sont analysés par deux laboratoires différents « supposés » utiliser la même procédure. C'est donc le cas des essais interlaboratoires IRCC – CIRAD.

La méthode qui sera utilisée dans Excel est : « t-test : paired two samples for means ».

L'hypothèse testée au seuil de signification de 0,05 est : différence = 0 entre les deux moyennes. Si la valeur absolue du « t_{exp} » (« Statistique t » dans Excel) est inférieure au « $t_{\text{théo}}$ » (« Valeur critique de t (bilatéral) » dans Excel), la différence est considérée

comme égale à 0. Il n'y a donc pas de différence significative entre les deux moyennes : l'exactitude est bonne.

Dans le cas contraire : $t_{\text{exp}} > t_{\text{théo}}$, l'hypothèse de la différence = 0 est rejetée, les moyennes présentent une différence significative : l'exactitude n'est pas bonne.

Autres cas :

Dans tous les autres cas il faut utiliser l'une des 2 autres méthodes :

- « t-test : two samples assuming equal variances »,
- « t-test : two samples assuming unequal variances ».

Il s'agit des méthodes classiques de comparaisons de 2 moyennes. Mais avant de comparer 2 moyennes, il faut vérifier si les variances des 2 échantillons sont homogènes ou pas (« égales » ou pas). Selon le cas, nous utiliserons alors l'une ou l'autre des 2 méthodes.

Donc dans un premier temps, pour tester l'homogénéité (« égalité ») des variances, on utilise : « F-test two samples for variances » dans Excel. Le principe du calcul réalisé par Excel est décrit en annexe 6.

Il faut disposer dans Excel les deux séries de mesures sur deux colonnes et calculer pour chaque série la moyenne et la variance. Ensuite, on sélectionne « F-test two samples for variances » et on choisit en premier la série dont la variance est la plus grande ($F_{\text{exp}} > 1$, cf. annexe 7).

Si le F_{exp} obtenu est inférieur au $F_{\text{théo}}$ les variances sont considérées comme égales et on utilise la méthode « t-test : two samples assuming equal variances » pour tester la différences entre les deux moyennes.

Si le F_{exp} obtenu est supérieur au $F_{\text{théo}}$ les variances sont considérées comme inégales et on utilise la méthode « t-test : two samples assuming unequal variances » pour tester la différences entre les deux moyennes.

Dans les deux cas, l'hypothèse testée au seuil de signification de 0,05 est toujours la même : différence = 0 entre les deux moyennes. Si la valeur absolue du « t_{exp} » (« Statistique t » dans Excel) est inférieure au « $t_{\text{théo}}$ » (« Valeur critique de t (bilatéral) » dans Excel), la différence est considérée comme égale à 0. Il n'y a donc pas de différence significative entre les deux moyennes.

Dans le cas contraire : $t_{\text{exp}} > t_{\text{théo}}$, l'hypothèse de la différence = 0 est rejetée, les moyennes présentent une différence significative.

Ce sont ces méthodes qu'il faudra utiliser pour interpréter les protocoles donnés en annexes 3, 4 et 5. Le but recherché sera : il y a t - il un effet du facteur étudié, à savoir :

- du grammage du papier (annexe 4),
- du peptisant utilisé (annexe 5),
- du système de minéralisation (annexe 6).

IV – DIVERS.

IV. 1 – Influence du type d'homogénéisation (SMR ou ISO) sur les mesures de spécification du caoutchouc naturel.

L'IRCC utilise principalement l'homogénéisation de type ISO contrairement aux sociétés d'exploitation au Cambodge qui utilisent l'homogénéisation de type SMR. Il existe deux différences essentielles entre les deux méthodes d'homogénéisation :

- le nombre de passes entre les cylindres : 10 pour l'ISO et 6 pour la SMR,
- la température d'homogénéisation : 70°C pour l'ISO et 30°C pour la SMR.

Une étude de l'influence des 2 types d'homogénéisation sur les propriétés technologiques du caoutchouc naturel a été initiée à l'IRCC. Uniquement 3 propriétés variaient en fonction du système d'homogénéisation :

- la Po,
- les matières volatiles,
- le PRI.

Un protocole a été proposé afin de déterminer le facteur principal, nombre de passes ou température d'homogénéisation, qui pouvait entraîner des différences de Po ou de PRI (annexe 8).

IV. 2 – Stage de M^{lle} TEA Channy.

L'ITC est d'accord pour accroître les compétences de son corps enseignant dans le domaine du caoutchouc naturel. Dans ce cadre, l'ITC financera la bourse d'un de ses Professeurs, M^{lle} TEA Channy, qui viendra se former à Montpellier en février mars et avril 2001. Le CIRAD prendra à sa charge tous les frais de laboratoire.

Pendant 1,5 mois, le stage portera sur les spécifications du caoutchouc naturel : ISO2000 étendu. Pendant 1,5 mois, un petit volet recherche sera inclus dans le stage. Il consistera à déterminer l'influence de la teneur en SHA sur la vitesse de vulcanisation (Sulfate d'hydroxylamine) des caoutchoucs CV.

V – CONCLUSION.

La mission a été focalisée sur deux des analyses de spécification du caoutchouc naturel :

- impuretés,
- plasticité Wallace.

En effet, les 4 essais interlaboratoires de 2000 ont mis en évidence des problèmes récurrents :

- d'exactitude en ce qui concerne les impuretés,
- d'exactitude et de précision pour la plasticité Wallace.

Pour les impuretés, de nombreux points qui peuvent apparaître mineurs n'étaient pas maîtrisés ou respectés, le temps de séchage des tamis à l'étuve par exemple. Cette analyse, la plus importante dans le schéma de spécification, est très délicate à réaliser. Il est important de rédiger la procédure **entière** en kmer et de la donner aux laborantines. Il est important de veiller à ce qu'elles respectent la procédure définie. Un problème majeur est le temps de solubilisation très long à l'IRCC (4,5 à 5 heures) par rapport au CIRAD (2,5 à 3 heures).

En ce qui concerne la plasticité Wallace, la procédure est bien maîtrisée et l'étalonnage de l'appareil était à priori bon avec le poids dont disposait l'IRCC. Il serait souhaitable d'étalonner ce poids pour connaître sa masse exacte. Malgré tout, il y a un problème de précision et surtout d'exactitude, peut être lié au papier à cigarettes utilisé.

Le problème de la rupture de stock en catalyseur pour le dosage de l'azote s'est posé. Apparemment, les résultats obtenus pour les essais d'octobre (annexe 3) montrent que le système sélénium - sulfate de potassium fonctionne bien. Toutefois, étant donné la grande toxicité du sélénium, il est souhaitable de le remplacer par du sulfate de cuivre.

Au cours de cette mission, nous avons également entrepris un programme d'initiation des deux responsables du laboratoire aux statistiques. Cet effort sera poursuivi lors de la mission de février 2001.

Suite à l'ensemble de ces réflexions un plan de travail est proposé en annexe 9 pour la mission de décembre.

ANNEXES

Annexe 1 : Chronologie de la mission

- Lundi 16 octobre :** Départ de Montpellier
- Mardi 17 octobre :** Arrivée Phnom Penh (17 h 30)
Réunion de travail avec Antoine LECONTE
- Mercredi 18 octobre :**
Matin : Réunions avec Monsieur YIN Song (directeur de l'IRCC),
Monsieur HUN Kim San
Monsieur CHHE Pitou
Monsieur Antoine LECONTE (CIRAD)
Visite des laboratoires
Mise en place du programme de travail pour la mission
Après midi : Recherche des causes de variabilité pour la Po
- Jeudi 19 octobre :**
Matin : Suivi de la procédure utilisée pour le dosage des impuretés
Réunion avec Monsieur YIN Song (directeur de l'IRCC),
Après midi :
- Vendredi 20 octobre :**
Matin : Réunions à l'ITC avec Madame PHOEURNNG Sackona
(directrice adjointe de l'ITC), Monsieur Fernand TEXIER
(directeur de l'ITC), Monsieur Pascal DURAND-CARRIER,
Monsieur Antoine LECONTE
Après midi : Initiation statistique et informatique avec Messieurs HUN Kim
San et CHHE Pitou.
- Samedi 21 octobre :**
Après midi : Rédaction du rapport de mission
- Dimanche 22 octobre :**
Rédaction du rapport de mission
- Lundi 23 octobre :**
Matin : Initiation statistique et informatique avec Messieurs HUN Kim
San et CHHE Pitou.
Après midi : Rédaction du rapport de mission.

Mardi 24 octobre :

Visite de l'usine de Chup

Mercredi 25 octobre :

Suivi des essais pour les tests interlaboratoires d'octobre entre IRCC et CIRAD

Jeudi 26 octobre :

Matin :

Réunion de tout le laboratoire – Conférence sur les notions d'exactitude et de précision

Après midi :

Etude de l'évolution de la plasticité avec le type de papier à cigarettes utilisé

Initiation statistiques et informatique avec Messieurs CHHE Pitou et HUN Kim San

Vendredi 27 octobre :

Matin :

Etude des impuretés

Après midi :

Départ Phnom Penh

Samedi 28 octobre :

Matin :

Arrivée Montpellier

Annexe 2 : Résultats des essais interlaboratoires de septembre 2000.

Ref.	Impuretés		Ref	Po		P30		PRI		Ref	Matières Vol		Ref	Azote		#	cendres		#	couleur	
	Cirad	IRCC		Cirad	IRCC	Cirad	IRCC	Cirad	IRCC		Cirad	IRCC		Cirad	IRCC		Cirad	IRCC		Cirad	IRCC
AA	0.013	0.013	CA	37.5	39.0	30.0	31.5	80	81	BA	0.27	0.32	HA	0.41	0.32	GA	0.31	0.29	DA	7	6
	0.012	0.013		37.5	38.0	31.0	32.0	82.7	84		0.28	0.32		0.41	0.31		0.30	0.27		7	6
	0.010	0.011		38.0	38.0	31.0	31.5	81.6	83		0.26	0.32		0.42	0.32		0.28	0.29		7	6
	0.010	0.012		38.5	38.0	31.0	32.0	80.5	84												
	0.009	0.010		38.0	37.5	30.0	32.0	78.9	85												
AD	0.011	0.020	CD	37.5	38.0	30.0	31.0	80	82	BD	0.28	0.32	HD	0.42	0.26	GD	0.28	0.25	DD	7	6
	0.009	0.021		37.5	38.5	30.5	31.5	81.3	82		0.26	0.32		0.43	0.28		0.25	0.27		7	6
	0.009	0.017		38.0	39.5	31.0	31.5	81.6	80		0.30	0.32		0.42	0.29		0.23	0.26		7	6
	0.013	0.015		38.0	39.0	31.0	32.0	81.6	82												
	0.010	0.018		38.0	39.5	31.0	32.5	81.6	82												
Moyenne écart type	0.011	0.015		37.9	38.5	30.7	31.8	81.0	82.5		0.28	0.32		0.42	0.30		0.28	0.27			
	0.002	0.004		0.337	0.707	0.474	0.425	1.109	1.509		0.015	0.000		0.008	0.024		0.030	0.016			
AB	0.011	0.016	CB	52.0	58.0	30.0	30.5	57.7	53	BB	0.27	0.39	HB	0.30	0.37	GB	0.54	0.48	DB	8	10
	0.015	0.019		54.0	58.0	30.5	30.0	56.5	52		0.27	0.39		0.31	0.38		0.55	0.47		8	10
	0.010	0.020		54.0	58.0	31.0	31.0	57.4	53		0.26	0.40		0.30	0.40		0.61	0.49		8	10
	0.016	0.017		53.0	56.0	31.0	30.0	58.5	54												
	0.011	0.015		53.0	58.0	28.0	30.0	52.8	52												
AE	0.012	0.020	CE	52.0	56.5	29.0	31.0	55.8	55	BE	0.27	0.40	HE	0.31	0.42	GE	0.58	0.45	DE	8	10
	0.014	0.026		53.0	56.0	29.0	31.0	54.7	55		0.26	0.40		0.30	0.41		0.50	0.45		8	10
	0.014	0.021		52.0	60.0	28.0	32.5	53.8	54		0.27	0.39		0.31	0.41		0.54	0.48		8	10
	0.011	0.022		52.0	58.5	29.0	31.0	55.8	53												
	0.011	0.022		54.0	57.5	29.0	30.5	53.7	53												
moyenne écart type	0.013	0.020		52.9	57.7	29.5	30.8	55.7	53.4		0.27	0.40		0.31	0.40		0.55	0.47			
	0.002	0.003		0.876	1.226	1.117	0.755	1.897	1.075		0.005	0.005		0.005	0.019		0.038	0.017			

Annexe 3 : Résultats des essais interlaboratoires d'octobre 2000.

Réf	#	Impuretés		Ref	Po		P30		PRI		#	Matières Vol		#	Azote		#	cendres		#	couleur	
		Cirad	IRCC		Cirad	IRCC	Cirad	IRCC	Cirad	IRCC		Cirad	IRCC		Cirad	IRCC		Cirad	IRCC		Cirad	IRCC
AA	1	0.017	0.039	CA	30.5	31	23.0	23.5	75.4	75.8	BA	0.33	0.36	HA	0.33	0.31	GA	0.24	0.26	DA	5	5
	2	0.015	0.035		30	31	23.0	24	76.7	77.4		0.35	0.35		0.32	0.31		0.24	0.26		5	5
	3	0.019	0.038		30	31.5	23.0	23	76.7	73.0		0.34	0.35		0.31	0.31		0.23	0.25		5	5
	4	0.015	0.035		29	31	22.5	23	77.6	74.2												
	5	0.018	0.04		29.5	32	23.0	25	78.0	78.1												
AD	1	0.019	0.038	CD	28	32	21.0	24	75.0	75.0	BD	0.33	0.40	HD	0.31	0.28	GD	0.26	0.26	DD	5	4.8
	2	0.02	0.029		29	29.5	22.0	22	75.9	74.6		0.35	0.41		0.29	0.28		0.26	0.28		5	5
	3	0.02	0.032		28	31.5	21.0	23	75.0	73.0		0.33	0.41		0.30	0.30		0.23	0.30		5	4
	4	0.023	0.033		29	32	21.0	23.5	72.4	73.4												
	5	0.019	0.031		29	31	21.0	23.5	72.4	75.8												
moyenne écart type exactitude précision		0.019	0.035		29.2	31.3	22.1	23.5	75.5	75.0		0.34	0.38		0.31	0.30		0.250	0.280		5.00	4.60
		0.0024	0.0037		0.823	0.755	0.956	0.798	1.910	1.765		0.010	0.030		0.014	0.015		0.0173	0.0200		0.00	0.53
		pas OK OK			pas OK pas OK		pas OK pas OK		OK pas OK		pas OK pas OK				OK OK		pas OK OK				OK OK	
AB	1	0.024	0.044	CB	33.5	38.5	27.5	30	82.1	77.9	BB	0.35	0.43	HB	0.31	0.31	GB	0.30	0.32	DB	5	6
	2	0.025	0.048		34.0	40	27.5	30	80.9	75.0		0.34	0.43		0.31	0.31		0.30	0.29		5	6
	3	0.022	0.052		34.0	36	27.0	28	79.4	77.8		0.36	0.41		0.31	0.30		0.33	0.33		5	5
	4	0.022	0.051		34.5	39	27.0	30	78.3	76.9												
	5	0.024	0.048		34.0	38	27.0	29	79.4	76.3												
AE	1	0.025	0.048	CE	35.0	38	27.0	30	77.1	78.9	BE	0.36	0.38	HE	0.33	0.32	GE	0.33	0.32	DE	5	5
	2	0.022	0.043		34.0	37	27.0	28.5	79.4	77.0		0.37	0.43		0.32	0.32		0.30	0.31		5	5
	3	0.021	0.053		34.0	37.5	26.0	28	76.5	74.7		0.34	0.43		0.32	0.33		0.32	0.33		5	5
	4	0.019	0.052		34.0	36	27.0	28.5	79.4	79.2												
	5	0.019	0.049		33.5	38	27.0	29	80.6	76.3												
Moyenne Ecart type Exactitude Précision		0.022	0.049		34.1	37.8	27.0	29.1	79.3	77.0		0.35	0.42		0.32	0.32		0.317	0.320		5.00	5.00
		0.0022	0.0034		0.438	1.252	0.408	0.843	1.692	1.503		0.012	0.020		0.008	0.010		0.0153	0.0100		0.00	0.00
		pas OK OK			pas OK pas OK		pas OK pas OK		pas OK pas OK		pas OK pas OK				OK OK		OK OK				OK OK	

Annexe 4 : Protocole d'étude de l'influence sur la plasticité Wallace du
« grammage » du papier à cigarette.

- 1) A partir des paquets de papier à cigarettes de l'IRCC et du CIRAD, sélectionner :
 - 10 feuilles de papier de masse comprise entre 70 et 71 mg : Feuilles A,
 - 10 feuilles de papier de masse comprise entre 78 et 79 mg : Feuilles B.
- 2) Mesurer 20 fois la plasticité Wallace d'un même échantillon (type TSR5) en utilisant les feuilles sélectionnées. On alternera les feuilles de la série A et de la série B pour la mesure de la plasticité.
- 3) Déterminer les moyennes et écarts types pour chaque série, évaluer s'il y a une différence significative.
- 4) Répéter l'opération complète avec un TSR10.

Annexe 5 : Protocole pour une étude comparative des deux peptisants
KEMPEP 88 et PEPTON 22.

L'étude sera réalisée sur un échantillon TSR 5 et sur un échantillon TSR 10.

L'objectif de cette étude sera dans un premier temps de trouver le temps de chauffe nécessaire pour avoir une filtration parfaite.

- 1) Mettre en solution dans le pétrole 20 prises d'essais pour l'échantillon de TSR5,
- 2) Introduire dans 10 erlen 1 g de pepton et dans les 10 autres 1 ml de KEMPEP 88,
- 3) Réaliser la procédure habituelle,
- 4) Filtrer au bout de 3 heures 5 erlens renfermant 1 g de pepton et 5 renfermant 1 ml de KEMPEP 88 en notant les erlens qui filtrent mal,
- 5) Filtrer au bout de 4 heures 5 erlens renfermant 1 g de pepton et 5 renfermant 1 ml de KEMPEP 88 en notant les erlens qui filtrent mal,

Si après la première répétition, 3 et 4 heures ne sont pas suffisant même avec 1 g de pepton, remplacer par 4 et 5 heures.

Répéter le protocole deux fois avec le TRS5 et 2 fois avec le TSR10

Annexe 6 : Protocole pour une étude comparative des deux systèmes de minéralisation pour le dosage de l'azote

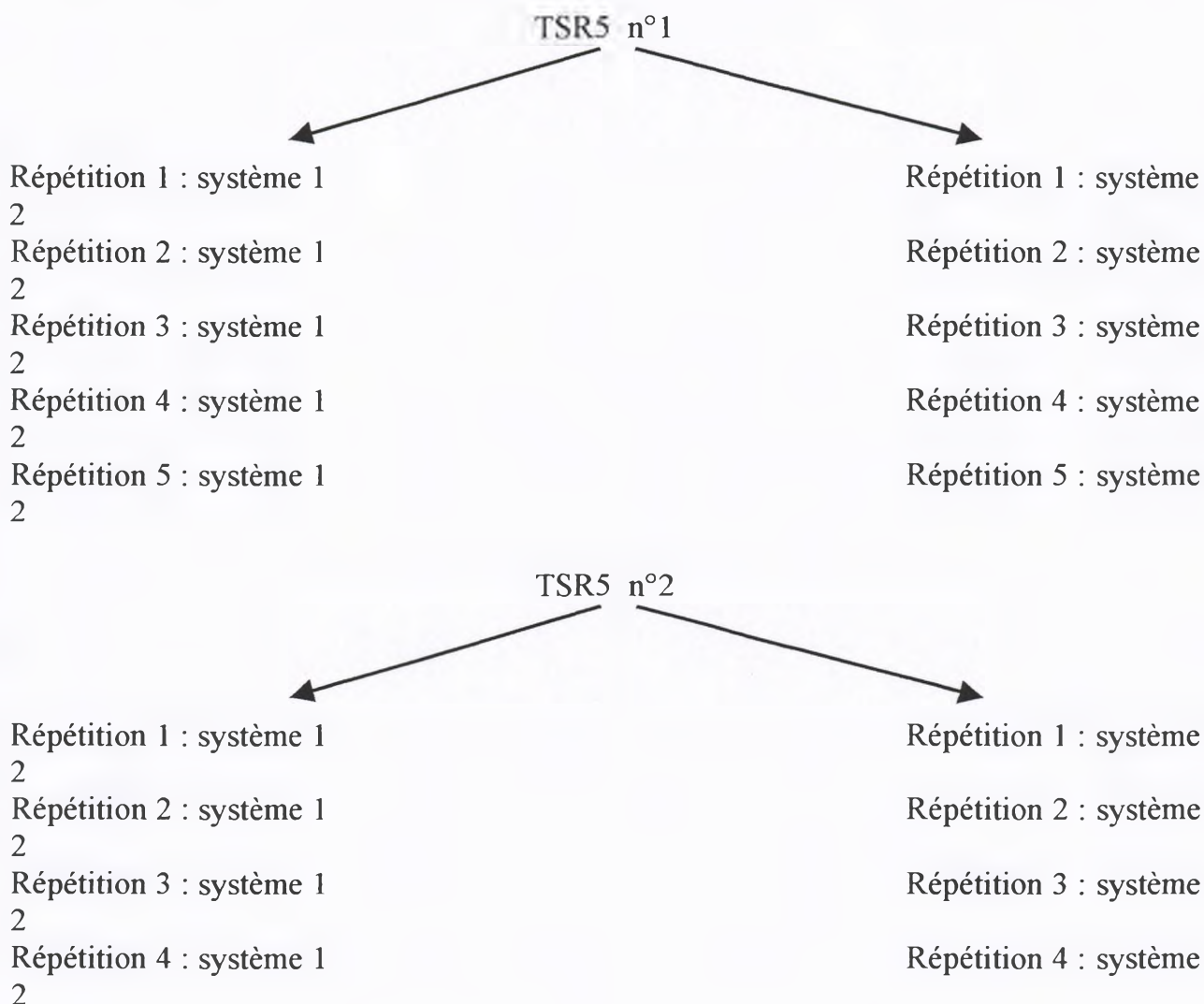
Système 1 :

3 ml de H_2SO_4 + 2,5 g de K_2SO_4 + 2 mg de sélénium

Système 2 :

3 ml de H_2SO_4 + 2,5 g de K_2SO_4 + 15 mg de $CuSO_4$

- 1) En suivant la procédure habituellement utilisée à l'IRCC, tester les 2 systèmes sur 3 échantillons (2 TSR5 et 1 TSR10) différents à raison de 5 répétitions par échantillon,
- 2) analyse statistique



Répétition 5 : système 1
2

Répétition 5 : système

TSR10 n°1

Répétition 1 : système 1
2
Répétition 2 : système 1
2
Répétition 3 : système 1
2
Répétition 4 : système 1
2
Répétition 5 : système 1
2

Répétition 1 : système
Répétition 2 : système
Répétition 3 : système
Répétition 4 : système
Répétition 5 : système

Annexe 7 : Calcul pour la détermination de l'homogénéité de deux variances.

Soit deux familles d'échantillons tel que :

- famille 1 : x_1 , σ_1^2 et n_1

- famille 2 : x_2 , σ_2^2 et n_2

avec : x_i = moyenne, σ_i^2 = variance et n_i = nombre de mesures

il faut tout d'abord calculer la variance ponctuelle (s_i^2) de chaque famille :

$$s_1^2 = \frac{n_1}{n_1 - 1} \times \sigma_1^2 \quad (1)$$

$$s_2^2 = \frac{n_2}{n_2 - 1} \times \sigma_2^2 \quad (2)$$

On calcule ensuite le facteur F (Fisher-Snedecor) tel que $F \geq 1$ (équation 3) et les degrés de liberté (v_i) de chaque famille (équation 4).

$$F_{\text{exp}} = \frac{s_1^2}{s_2^2} \quad (3)$$

$$v_i = n_i - 1 \quad (4)$$

Connaissant les degrés de liberté, on relève dans la table le F théorique (F_{th}), et si :

$F_{\text{exp}} < F_{th}$, alors les variances sont considérées comme égales,

$F_{\text{exp}} > F_{th}$, alors les variances sont considérées comme inégales,

Annexe 8 : Evolution de la Po, du PRI et des matières volatiles en fonction du nombre de passes et de la température d'homogénéisation.

- 1) Prélever 8 morceaux de 200 g dans une même balle de caoutchouc naturel de TSR5,
- 2) Homogénéiser 1 morceau 3 passes à 30°C,
- 3) Homogénéiser 1 morceau 6 passes à 30°C,
- 4) Homogénéiser 1 morceau 9 passes à 30°C,
- 5) Homogénéiser 1 morceau 12 passes à 30°C,
- 6) Homogénéiser 1 morceau 3 passes à 70°C,
- 7) Homogénéiser 1 morceau 6 passes à 70°C,
- 8) Homogénéiser 1 morceau 9 passes à 70°C,
- 9) Homogénéiser 1 morceau 12 passes à 70°C,
- 10) Prélever 30 g dans chaque morceau et préparer la feuille pour la mesure de la plasticité,
- 11) Mesurer Po, P30 et PRI et MV.

Répéter 3 fois ce protocole sur la même balle de caoutchouc naturel de TSR5 et sur une balle de TSR10.

N° échantillon	Nombre de passes	Température des cylindres	Po	PRI	Matières Volatiles
1	3	30			
2	3	70			
3	6	30			
4	6	70			
5	9	30			
6	9	70			
7	12	30			
8	12	70			

Annexe 9 : Plan de travail de la mission de décembre.

Point clés :

- 1) impuretés, 2) plasticité, 3) Azote, 4) Rédaction en français du manuel de procédure IRCC
et traduction en kmer. 5) Cendres, 6) Matières volatiles

DATE	TYPES D'ACTIVITES	
lundi 04/12/2000	Après-midi	prise de contact avec l'IRCC
		réunion à l'IRCC avec le Directeur et les responsables du laboratoire/accord plan de travail
mardi 05/12	matin	analyses essais de novembre - résultats protocole épaisseur papier cigarette et cartographie plaques chauffantes homogénéisation des échantillons CIRAD de décembre
	Après-midi	planification des essais avec le laboratoire (objectifs pour améliorer la précision et l'exactitude des résultats) début rédaction procédure analyses en langue Khmère (M. Chee Pitou) contrôle du poids étalon de 10 kg pour le plastomètre mise en solution d'échantillons pour impuretés (échantillons IRCC)/effet Pepton (CIRAD)-KEMPEP(IRCC)
mercredi 06/12	matin	contrôle essai azote ,conduite du protocole annexe 6, rapport FB mission octobre
	Apres-midi	début des premières minéralisations contrôle cendres (échantillons CIRAD)
jeudi 07/12	matin	contrôle plasticité Wallace, étalonnage de la force de compression du plastomètre pour abaisser la valeur du Po essais sur échantillons de novembre avec valeur élevée du Po (FT), contrôle échantillons butyl
	Apres-midi	analyse étude grammage du papier à cigarette (annexe 4 rapport FB mission octobre)
vendredi 08/12	matin	contrôle plasticité sur échantillons interlaboratoires CIRAD
	Apres-midi	filtration premier essais impuretés avec les deux plaques de chauffage, mise en solution 2ieme série contrôle azote (protocole annexe 6)
samedi 09/12	matin	réunion avec responsables laboratoire IRCC mise en solution échantillons interlaboratoires CIRAD avec Pepton et Kempep (ptotocolle annexe 5)
lundi 11/12	matin	contrôle plasticité sur échantillons interlaboratoires CIRAD (2 ^{me} réplique étalonnage) filtration deuxième essais impuretés (protocole annexe 5)
	Apres-midi	contrôle azote (protocole annexe 6)
mardi 12/12	matin	contrôle matières volatiles essais interlaboratoires échantillons CIRAD
	Apres-midi	contrôle cendres, plasticité, divers (Viscosité Mooney) sur échantillons interlaboratoires
mercredi 13/12	matin	réunion, interprétation statistiques, évaluation des résultats
	apres-midi	visite à l'ambassade de France (M. Dastugue)
jeudi 14/12	matin	réunion avec IRCC
	apres-midi	départ du Cambodge de M.PALU